

⑪ Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑫ Erfinder:
Jakob, Martin, Dr., 65779 Kelkheim, DE

⑬ Aktenzeichen: 199 49 332.4
⑭ Anmeldetag: 13. 10. 1999
⑮ Offenlegungstag: 23. 5. 2001

DE 199 49 332 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfärbungsarme Dispersionsklebstoffe mit verlängerter Topfzeit
⑰ Die Erfindung betrifft wasserresistente, wässrige Dispersionsklebstoffe mit verlängerter Topfzeit und guter Farbkonstanz der Verklebungen, enthaltend homo- und/oder copolymeres Polyvinylester, polymere Schutzkolloide, mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbare wasserlösliche Verbindungen, sowie Derivate von Glyoxal und Polyaldehyden mit mindestens 3 C-Atomen, aus denen in sauren Medien Aldehydgruppen kontrolliert freisetzbar sind. Die erfindungsgemäßen Dispersionsklebstoffe eignen sich zum Verkleben von porösen und semi-porösen Substraten.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserresistente, wässrige Dispersionsklebstoffe auf Polyvinylesterbasis mit langer Topfzeit und guter Farbkonstanz ihrer Verklebungen bei Lagerung, die Herstellung dieser Dispersionsklebstoffe, sowie deren Verwendung zum Verkleben von porösen und semiporösen Substraten.

5 Polyvinylesterdispersionen, deren Filme eine erhöhte Wasserresistenz zeigen, enthalten üblicherweise reaktive Monomere oder Additive, welche die Hydrophilie des Klebstoffs durch eine Vernetzung des zur Stabilisierung der Dispersion verwendeten Polyvinylalkohols herabsetzen. Als vernetzende Additive mit hoher Effizienz finden in wasserresistenter Klebstoffdispersionen auf Polyvinylesterbasis freie Aldehyde oder ihre Addukte mit Nucleophilen Verwendung, welche 10 entweder für sich, oder nach Rückspaltung über freigesetzte reaktive Aldehydgruppen, Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Als Vernetzungskatalysatoren werden häufig Härtersalze eingesetzt. Im Stand der Technik (US-A-3 563 851, DE-C-26 20 738) sind als Härtersalze saure Metallsalze bekannt, beispielsweise solche des Aluminiums oder solche von Ne- 15 bengruppenelementen mit den Oxidationsstufen III oder IV (US-A-3 563 851, DE-C-26 20 738).

15 Die DE-B-22 61 402 beschreibt wasserfeste Verklebungen auf Basis einer Polyvinylesterdispersion, der ein vernetzend wirkendes Harnstoff-Formaldehydharz in Kombination mit einer freien organischen oder anorganischen Säure oder einem sauren Metallsalz zugemischt wird.

20 Die EP-A-0 413 136 beschreibt Klebstoffe mit Kaltwasserresistenz auf Basis von Polyvinylalkohol und Polyvinylester. Als vernetzende Addukte werden N-Nucleophile mit Glyoxal, beispielsweise cyclische Harnstoffe oder copolymerisierte Reaktionsprodukte des Acrylamids, eingesetzt. Durch Zusatz von sauren Metallsalzen, vorzugsweise auf Basis 25 von Aluminium, lässt sich die Wasserfestigkeit verbessern.

25 Die EP-B-0 686 682 beschreibt wässrige Dispersionsklebstoffe mit erhöhter Wasserbeständigkeit, enthaltend homo- oder copolymeren Polyvinylester, Schutzkolloide, mit den Schutzkolloiden komplexierbare Verbindungen, sowie zumindest teilweise maskierte Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen, welche in sauren Medien kontrolliert Aldehydgruppen freisetzen. Eine Untergruppe der komplexierbaren Verbindungen bilden Metallsalze, beispielsweise Aluminium- oder Zirkoniumsalze. Die so erhaltenen Klebstoffe ergeben vorteilhafterweise helle Klebfugen und genügen einschlägigen Prüfnormen, insbesondere den Beanspruchungsgruppen DIN EN 204 D2 und D3 (Kaltwasserresistenz) bzw. DIN EN 204 D4 (Heißwasserresistenz). Die Topfzeiten nach Zutreibung der Bestandteile betragen mindestens 8 Stunden.

30 Für den Endanwender dieser Klebstoffe ist eine möglichst lange Topfzeit, d. h. ein langsamer Anstieg der Viskosität der Dispersion nach Aktivierung mit den sauren Metallsalzen, grundsätzlich wünschenswert. Weiterhin ist eine hohe Farbkonstanz der hellen Klebfugen nach erfolgter Applikation wünschenswert. Die Verwendung von Übergangsmetallsalzen oder Aluminiumsalzen als Vernetzungskatalysatoren hat den Nachteil einer allmählichen Verdunklung der Klebfugen, die durch die Reaktion der Metallsalze mit vorhandenem Polyvinylalkohol oder eventuell vorhandenen Holzinhaltsstoffen hervorgerufen wird. Der Effekt wird beim Altern der Klebverbindung bei Raumtemperatur beobachtet und 35 erfolgt beschleunigt bei Wärmeeinwirkung.

35 Einen Lösungsansatz zur Verbesserung des Verfärbungsverhaltens von Holzklebstoff-Dispersionen auf Polyvinylesterbasis, die Härtungsmittel enthalten, beschreibt die DE-A-196 49 419. Laut DE-A-196 49 419 verringert der Zusatz von niedermolekularen Polyvinylalkoholen mit Höppler-Viskositäten von 2 bis 6 mPa · s (gemessen in 4%iger wässriger Lösung) die Verfärbungsneigung bei kaltwasserresistenten Klebverbindungen der Beanspruchungsgruppe D3. Nachteilig ist, daß, wie dem Fachmann bekannt, der Zusatz größerer Mengen Polyvinylalkohol, der als Hydrophilierungsmittel wirkt, die Heißwasserresistenz von Verklebungen vermindert.

40 Es bestand demnach die Aufgabe, Polyvinylesterdispersionen für Klebstoffe bereitzustellen, die eine anwendergerechte hohe Topfzeit besitzen und deren Klebverbindungen bei hoher Wasserbeständigkeit eine hohe Farbkonstanz zeigen.

45 Es wurde nun überraschend gefunden, daß wässrige Dispersionsklebstoffe, enthaltend mindestens

- a) einen homo- und/oder copolymeren Polyvinylester
- b) ein polymeres Schutzkolloid
- c) eine mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbare wasserlösliche Verbindung
- 50 d) zwei, zumindest teilweise maskierte, in sauren Medien wieder Aldehydgruppen freisetzende Polyaldehyde, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein maskierter Polyaldehyd ein Glyoxalderivat darstellt und mindestens ein anderer maskierter Polyaldehyd ein Derivat eines Polyaldehyds mit mindestens 3 C-Atomen darstellt,

55 eine anwendergerechte lange Topfzeit und eine hohe Wasserbeständigkeit und Farbkonstanz ihrer Klebfugen zeigen.

Bei den Polyaldehyden mit mindestens 3 C-Atomen handelt es sich um mindestens bifunktionelle Aldehyde.

Als Monomerbausteine für die homo- und copolymeren Polyvinylester eignen sich bevorzugt Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylester von gesättigten verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 10 Kohlenstoffatomen im Säurerest, Vinylester von längerkettigen gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren wie z. B. Vinyllaurat, Vinylstearat, sowie Vinylester der Benzoesäure und/oder substituierte Derivate der 60 Benzoesäure wie z. B. Vinyl-p-tert.-butylbenzoat. Besonders bevorzugt eignet sich Vinylacetat.

Der Gewichtsanteil an Vinylester(n) in den copolymeren Polyvinylestern beträgt bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-%.

Die copolymeren Vinylester enthalten gegebenenfalls als weitere Monomerbausteine

- 65 a) bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-%, an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe: Ethylen, α -Olefine mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen (z. B. Propylen, Butylen), Styrol, Vinyltoluol, Vinylxylol, halogenierte ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid) und/oder

b) bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 5 Gew.-%, an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe: α,β -ungesättigte Säuren (z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure), Ester von α,β -ungesättigten Säuren mit primären und sekundären gesättigten einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen (z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, cycloaliphatische Alkohole sowie längerkettige Fettalkohole), α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren (z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure), Mono- und/oder Diester von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren mit gesättigten einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder 5

c) bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie z. B. Diallylphthalat, Diallylmaleinat, Triallylcyanurat, Tetraallyloxyethan, Divinylbenzol, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Divinyladipat, Allyl(meth)acrylat, Vinylcrotonat, Methylenbisacrylamid, Hexandioldiacrylat, Pentacrythrodiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und/oder 10

d) bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, an einem oder mehreren stickstoffhaltigen Monomeren mit N-funktionellen Gruppen, wie z. B. (Meth)acrylamid, Allylcarbamat, Acrylnitril, N-Methyol(meth)acrylamid, N-Methyloallylcaramat, N-Methylolester, -alkylether oder Mannichbasen des N-Methyol(meth)acrylamids oder N-Methyloallylcaramats, Acrylamidoglykolsäure, Acrylamidomethoxyessigsäuremethylester, N-(2,2-Dimethoxy-1-hydroxyethyl)acrylamid, N-Dimethylaminopropyl(meth)-acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Butyl(meth)acrylamid, N-Cyclohexyl(meth)acrylamid, N-Dodecyl(meth)acrylamid, N-Benzyl(meth)acrylamid, p-Hydroxyphenyl(meth)acrylamid, N-(3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)methacrylamid, Ethylimidazolidonmethacrylat, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon und/oder 15

e) bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der hydroxyfunktionellen Monomere, wie z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat oder deren Addukte mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, und/oder 20

f) bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der über Carbonylgruppen vernetzbaren oder selbstvernetzenden Monomere, wie z. B. Diacetonacrylamid, Allylacetoacetat, Vinylacetoacetat und Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat. 25

Als polymere Schutzkolloide eignen sich z. B. Polyvinylalkohole, copolymeres Polyvinylalkohole, die Carboxylmonomere, -Ethylen und/oder 1-Methylvinylalkoholeinheiten tragen, polymeranaloge Umsetzungsprodukte von Polyvinylalkoholen, beispielsweise solche mit Diketen, veretherte Cellulosederivate, wie z. B. Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polycarbonsäuren, wie z. B. Polyacrylsäure, und/oder Copolymeren der Maleinsäure oder des Maleinsäureanhydrids mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie z. B. Methylvinylether, Isobutylene oder Styrol. Bevorzugt geeignet als Schutzkolloid ist Polyvinylalkohol vom Hydrolysegrad 60–100 Mol-%, besonders bevorzugt vom Hydrolysegrad 70 bis 98 Mol-%, und Viskositäten der 4gew.-%igen wäßrigen Lösungen von 2 bis 70 mPa · s bei 20°C. 30

Der Anteil der polymeren Schutzkolloide beträgt, bezogen auf den Feststoffanteil, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%. 35

Gegebenenfalls kann die Klebstoffdispersion nichtionische und/oder ionische Emulgatoren, Additive und/oder Hilfsmittel enthalten. Der Anteil an Emulgatoren beträgt, bezogen auf das Polymerisat, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%. Beispiele für Additive sind Filmbilbehilfsmittel zur Erniedrigung der MFT, Weichmacher, Entschäumer, Füllstoffe und Konservierungsmittel. Als Hilfsmittel können z. B. Komplexbildner auf Basis mehrzähniger Liganden, wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure, eingesetzt werden, die mit den wasserlöslichen Kationen der verwendeten Metallsalze Komplexe bilden und dadurch die Farbkonstanz der Klebfugen verbessern. 40

Als mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbare Verbindungen eignen sich wasserlösliche Metallsalze und Salze und Säuren mit Oxoanionen. Bevorzugt geeignete Metallsalze sind saure Metallsalze mit mehrwertigen komplexbaren Kationen, wie sie beispielsweise in der DE-B-22 61 402, der DE-C-26 20 738 und der DE-A-39 42 628 aufgeführt sind. Besonders geeignet sind die wasserlöslichen Metallsalze von Al(III) und Zr(IV) und insbesondere geeignet sind Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat und Zirkonoxychlorid. Bevorzugt geeignete Salze und Säuren mit Oxoanionen sind solche, deren Oxoanionen Polyanionen binden können. Besonders geeignet sind Borate und Phosphate und insbesondere geeignet sind die freie Borsäure und die freie Phosphorsäure. 45

Bei den Glyoxalderivaten handelt es sich um Addukte von Glyoxal mit S-, O-, und/oder N-Nucleophilen. Geeignete Addukte mit S-Nucleophilen sind z. B. die Bisulfitaddukte, bevorzugt die von Natriumhydrogensulfit oder Kaliumhydrogensulfit. Geeignete O-Nucleophile sind z. B. aliphatische (C₁ bis C₂₀)-Monoalkohole. Bevorzugt geeignet sind (C₁ bis C₁₂)-Monoalkohole, wie z. B. Methanol und Ethanol. Als O-Nucleophile ebenfalls geeignet sind mehrwertige Alkohole, wie z. B. Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol und 1,3-Propylenglykol. Als Addukt sei beispielhaft 2,3-Dihydroxy-1,4-dioxan genannt. Geeignete N-Nucleophile sind z. B. aliphatische Monoamine, Amide, Harnstoff und cyclische Harnstoffe, wie z. B. Ethylenharnstoff. Als Addukt sei beispielhaft 3,4-Dihydroxyethylenharnstoff genannt. 50

Im Rahmen der Erfindung sind bezüglich der Maskierung des Glyoxals selbstverständlich auch Mischformen der obengenannten Maskierungsmöglichkeiten zulässig. 55

Die erfundungsgemäßen Klebstoffdispersion enthalten, bezogen auf die Festsubstanz der Klebstoffdispersion, 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, an Glyoxalderivaten. 60

Beispiele für Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen sind Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, 2-Hydroxyglutardialdehyd, β -Methylglutardialdehyd, Pimelindialdehyd, Suberindialdehyd, Malein- und Fumarsäuredialdehyd, Korksäuredialdehyd, Sebacinsäuredialdehyd, Äpfelsäuredialdehyd, Phthaldialdehyd, Isophthaldialdehyd, Terephthaldialdehyd und kernsubstituierte aromatische Aldehyde. 65

Bei den Derivaten der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen handelt es um Addukte der Polyaldehyde mit S-, O- und/oder N-Nucleophilen. Bevorzugte Addukte sind die Bisulfitaddukte. Besonders bevorzugt sind die Glutardialdehyd-

bisalkalihydrogensulfite. Bevorzugte Gegenionen der Bisulfitaddukte sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Ammoniumionen und/oder substituierte Ammoniumionen.

Weitere erfundungsgemäß geeignete Derivate der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen sind deren offenkettige Acetale mit aliphatischen (C₁–C₂₀)-, vorzugsweise (C₁ bis C₁₂)-Monoalkoholen, insbesondere Methanol und Ethanol,

5 sowie deren cyclische Acetale mit mindestens bifunktionellen Alkoholen, vorzugsweise Ethylenglykol, 1,2-Propylen-glykol, 1,3-Propylenglykol. Beispielhaft seien genannt Chlormalondialdehydbisdiethylacetal, Succindialdehydmmono- und -bisdimethylacetal, Succindialdehydbisdiethylacetal, 2-Bromsuccindialdehydbisdimethylacetal, Oximinosuccin-dialdehydbisdimethylacetal und die Bisdimethyl- und Bisdiethylacetale des Maleindialdehyds. Unter diese Gruppe fallen ferner die intramolekularen cyclischen Acetale des Succin-dialdehyds und Glutardialdehyds wie 2,5-Dimethoxyte-trahydrofuran, 2,5-Diethoxytetrahydrofuran sowie 2,6-Dimethoxytetrahydro-2H-pyran und 2,6-Diethoxytetrahydro-2H-pyran. Besonders geeignete Verbindungen aus dieser Gruppe sind die Bisdimethyl- und Bisdiethylacetale des Malondialdehyds und Glutardialdehyds.

Weitere geeignete Derivate der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen sind deren Enolether, Enolester, Acylate und gemischten Acylatether. Unter diesen existieren auch Verbindungen, die Aldehydgruppen enthalten, die aus konstitutionellen Gründen überwiegend in der Enolform vorliegen, beispielsweise Oxybrenztraubensäurealdehyd (Redukton). Diese, sowie Umsetzungsprodukte der Enole, in denen die restlichen, nicht in der Enolform vorliegenden Aldehydgruppen weiter maskiert sein können, stellen ebenfalls geeignete Derivate dar.

Erfundungsgemäß ebenfalls geeignete Derivate der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen stellen die spaltbaren Umsetzungsprodukte der Polyaldehyde mit Stickstoffverbindungen dar. Zu diesen Derivaten zählen die Oxime, Oximester, Oximether, Imine (Schiffssche Basen), Enamine, Aminale, Hydrazone, Semicarbazone, Diurethane und Enaminurethane polyfunktioneller Aldehyde. Beispielhaft seien genannt Glutardialdehyddioxim, Phthaldialdehydmmono- und -dioxim, Phthaldialdehydoximsemicarbazone, Isophthalaldoxim, Terephthalaldoxim, Terephthalaldehyddihydrazone und die Anile des Malondialdehyds, Succindialdehyds und Glutardialdehyds.

25 Im Rahmen der Erfahrung sind bezüglich der Maskierung der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen selbstverständlich auch Mischformen der obengenannten Maskierungsmöglichkeiten zulässig.

Die erfundungsgemäßen Klebstoffdispersionen enthalten, bezogen auf die Festsubstanz der Klebstoffdispersion, 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, an Derivaten der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen.

30 Die erfundungsgemäßen Klebstoffdispersionen besitzen einen pH-Wert bei dem die Derivate der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen und gegebenenfalls die Derivate des Glyoxals hydrolysiert werden und die Aldehydgruppen kontrolliert freigesetzt werden. Dieser pH-Bereich liegt bevorzugt zwischen 2 und 6, besonders bevorzugt zwischen 2,5 und 4. Um den pH-Wert einzustellen werden gegebenenfalls organische und/oder anorganische Lewis- und Brönsted-Säuren zugesetzt. Bevorzugt geeignete Brönsted-Säuren weisen einen pK_a-Wert < 2,5 auf, wie z. B. Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, p-Toluolsulfonsäure. Die besonders bevorzugte Brönsted-Säure ist 35 Phosphorsäure. Bevorzugt geeignete Lewis-Säuren sind die sauren Salze komplexierbarer Metallionen. Besonders bevorzugte Lewis-Säuren sind Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat und Zirkonoxychlorid.

In Zwei-Komponentensystemen erfolgt die Aktivierung des Klebstoffs vorzugsweise durch Zusatz der sauren komplexbaren Verbindungen.

40 Der Feststoffgehalt der erfundungsgemäßen Klebstoffdispersion beträgt bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfahrung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Dispersionsklebstoffe, bei dem eine Mischung in Form einer konfektionierten Polyvinylesterdispersion hergestellt wird, enthaltend als Bestandteile mindestens

45 a) einen homo- und/oder copolymeren Polyvinylester
 b) ein polymeres Schutzkolloid
 c) eine mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbare Verbindung
 d) zwei zumindest teilweise maskierte, in sauren Medien wieder Aldehydgruppen freisetzende Polyaldehyde, bei 50 denen mindestens ein maskierter Polyaldehyd ein Glyoxalderivat darstellt und mindestens ein anderer maskierter Polyaldehyd ein Derivat eines Polyaldehyds mit mindestens 3 C-Atomen darstellt,

und anschließend falls erforderlich, der pH-Wert durch Zugabe von Lewis- und/oder Brönsted-Säuren eingestellt wird.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Klebstoffe kann die Herstellung von Polyvinylesterdispersionen beinhalten, welche den Bestandteil a), einen Teil, vorzugsweise die Gesamtmenge, der polymeren Schutzkolloide b) und gegebenenfalls Emulgatoren, Additive wie Verfilmungshilfsmittel etc. und/oder Hilfsstoffe enthalten.

55 Die Herstellung der Polyvinylesterdispersionen kann mit Hilfe der üblichen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren der radikalischen Emulsionspolymerisation erfolgen. Hierbei kommen wasserlösliche und/oder öllösliche Initiatorsysteme wie Peroxodisulfate, Azoverbindungen, Wasserstoffperoxid, organische Hydroperoxide oder Dibenzoylperoxid zum Einsatz. Diese können entweder für sich oder in Kombination mit reduzierenden Verbindungen wie Fe(II)-Salzen, Natriumpyrosulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumsulfit, Natriumdithionit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Ascorbinsäure als Redoxkatalysatorsystem verwendet werden. Die polymeren Schutzkolloide und gegebenenfalls die Emulgatoren, Additive und/oder Hilfsstoffe können vor, während oder nach der Polymerisation zugegeben werden.

60 In einer bevorzugten Ausführungsform für einen Zwei- oder Mehrkomponentenklebstoff wird zunächst als erste Komponente eine Mischung hergestellt, enthaltend die Bestandteile a), b), c) und gegebenenfalls Emulgatoren, Additive und/oder Hilfsstoffe. Anschließend werden die maskierten Polyaldehyde d), umfassend die Glyoxalderivate und die Derivate der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen, zusammen oder getrennt der Mischung zugegeben.

65 Bei einer Untervariante dieser Ausführungsform wird zunächst eine Mischung hergestellt, enthaltend die Bestandteile a), b), c), die Glyoxalderivate und gegebenenfalls Emulgatoren, Additive und/oder Hilfsstoffe. Anschließend werden die

DE 199 49 332 A 1

Derivate der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen als weitere Komponente der Mischung zugegeben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform für einen Zwei- oder Mehrkomponentenklebstoff wird zunächst eine Mischung hergestellt, enthaltend die Bestandteile a), b), d) und gegebenenfalls Emulgatoren, Additive, und/oder Hilfsstoffe. Anschließend erfolgt die Aktivierung der Mischung durch Zugabe der mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbaren Verbindungen c). Als aktivierende Verbindungen werden bevorzugt wässrige Lösungen, die Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat und/oder Zirkonoxychlorid enthalten, eingesetzt.

5

Die Mischung sollte vor Zugabe der komplexierenden Verbindungen einen möglichst neutralen pH-Wert, mindestens jedoch einen pH-Wert von 6, besitzen, da dann keine oder nur eine sehr langsame Hydrolyse der maskierten Polyaldehyde eintritt, was die Standzeit des nicht aktivierte Klebstoffs verbessert. Zu diesem Zweck kann der pH-Wert der Mischung auch nachträglich durch Zugabe üblicher Neutralisationsmittel eingestellt werden.

10

Die Glyoxalderivate und die Derivate der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen können als Feststoffe oder in Form von Lösungen zugegeben werden. Als Lösungen eignen sich z. B. wässrige Lösungen oder Lösungen in aliphatischen Alkoholen. Bevorzugt erfolgt die Zugabe in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung, da dann der Viskositätsabfall in der Dispersion minimiert wird.

15

Selbstverständlich kann auch nach Herstellung des aktivierte Klebstoffs im Bedarfsfall eine weitere Konfektionierung, z. B. durch Zugabe von Hilfsstoffen, wie z. B. Entschäumungsmitteln, oder die Zugabe weiterer polymerer Schutzkolloide, wie z. B. Polyvinylalkohol etc., zur Verlängerung der offenen Zeit erfolgen. Diese Vorgehensweisen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

20

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionsklebstoffe zum Verkleben von porösen und semiporösen Substraten. Bevorzugte Substrate sind Holz, Papier, Pappe, Wellpappe, Schaumstoffe, Zement, Leder, Textilstoffe oder Preßschichtstoffe.

25

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Klebstoffzubereitungen als Klebstoffe für cellulose Substrate wie Holz und Papier. Die Klebstoffe eignen sich für die manuelle oder maschinelle Applikation, sowie wegen der Farbneutralität der Klebungen insbesondere auch für Anwendungen, bei denen die Klebfugen durch hochfrequente Wechselfelder gehärtet werden. Ein spezielles Verwendungsgebiet ist die Herstellung von Fensterrahmen sowie die Furnierleimung.

30

Speziellere Anwendungen der erfindungsgemäßen Klebstoffdispersionen liegen in Klebstoffen und Bindemitteln für den Bau-, Wohn- und Textilbereich, wie z. B. Fußboden-, Wand- und Deckenklebstoffen, Möbelfolien- und Teppichrückenklebern, Bindemitteln für Holzfaserplatten und Faserleider, Bindemitteln für Dämmaterialien aus Papier- oder Kunststofffasern, Bindemitteln für säureresistente Mineralien in Baustoffdispersionen und Bindemitteln für Textilien und Non-Woven. Ein Einsatz als Klebstoff bzw. Bindemittel im Textildruck und als Textilappretur ist ebenfalls möglich.

35

Die erfindungsgemäßen Klebstoffdispersionen weisen im Vergleich zu den im Stand der Technik beschriebenen Klebstoffdispersionen verlängerte Topfzeiten, bzw. langsamere Viskositätsanstiege, bei verbesserter Farbkonstanz und vergleichbar hoher Wasserbeständigkeit der Klebfugen auf (siehe Beispiele 1 und 2). Die Klebverbindungen genügen gemäß der Prüf norm DIN EN 204 wenigstens der Beanspruchungsgruppe D2, vorzugsweise der Beanspruchungsgruppe D3 und insbesondere der Beanspruchungsgruppe D4.

40

Weiterhin ist hervorzuheben, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Dispersionsklebstoffen vorteilhafterweise um Systeme handelt, die isocyanatfrei und weitgehend auch formaldehydfrei sind. Insbesondere in Dispersionen, die formaldehydabgebende Bestandteile enthalten, bieten die besonders bevorzugten Hydrogensulfataddukte des Glyoxals sowie der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen darüber hinaus den weiteren Vorteil, daß das bei der Vernetzung freiwerdende Hydrogensulfat als Formaldehydfänger fungiert und so die Konzentration an freiem Formaldehyd in den Klebstoffen oder Bindemitteln deutlich verringert.

45

Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung, ohne sie einzuschränken. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf das Gewicht. Bei den Vergleichsklebstoffen handelt es sich um Klebstoffe gemäß EP-B-0 686 682. Die verwendeten Prüfmethoden zur Bestimmung der Topfzeit, der Klebfestigkeit und des Verfärbungsverhaltens sind in Anhang 1 beschrieben.

50

Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen Klebstoffs 1 und eines Vergleichsklebstoffs 1

55

In einem Glasrührkesselreaktor mit Ankerrührer, der mit Zulaufmöglichkeiten, Rückflußkühler, Mantelheizung und Mantelkühlung versehen war, wurde eine Polyvinylacetat-Homopolymerdispersion, enthaltend 100 Teile Polyvinylacetat, unter Verwendung von 6 Teilen Mowiol® 18-88 (Clariant GmbH, teilverseifter Polyvinylalkohol vom Hydrolysegrad 88 Mol-%) als Schutzkolloid, sowie 0,1 Teilen Wasserstoffperoxid als Initiator hergestellt. Man arbeitete mit einem Dosierverfahren, wobei 4,2 Teile Vinylacetat vorgelegt wurden und 95,8 Teile Vinylacetat innerhalb von 3 Stunden bei einer Polymerisationstemperatur von 70-74°C zudosiert wurden. Nach beendeter Polymerisation wurden 0,17 Teile Natriumacetat zugegeben. Man erhielt eine koagulatfreie Dispersion mit einem pH-Wert von 3,8, einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-%, einem Gehalt an monomerem Vinylacetat von 0,4% und einer Viskosität von 48,8 Pa · s (Meßsystem Brookfield 6/20, 23°C). Anschließend wurden der Dispersion 2% Butyldiglykolacetat zur MFT-Erniedrigung und 5% einer gesättigten Lösung von Aluminiumchloridhexahydrat zugegeben.

60

Im Falle des erfindungsgemäßen Klebstoffs 1 wurden der obigen Dispersion anschließend wässrige Lösungen von handelsüblichem Glutardialdehydbisnatriumhydrogensulfat (GABNA) und handelsüblichem Glyoxalbisnatriumhydrogensulfatmonohydrat (GLYBNA) zugesetzt. Im Falle des Vergleichsklebstoffs 1 wurde der Dispersion anschließend nur eine wässrige Lösung von handelsüblichem Glutardialdehydbisnatriumhydrogensulfat (GABNA) zugesetzt. Die Ausgangsviskosität der beiden Klebstoffe betrug jeweils 7 Pa · s (Brookfield 6/20, 23°C). In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der Klebstoffe angegeben. Ebenfalls in Tabelle 1 angegeben sind die Topfzeiten und die Klebfestigkeiten der Klebstoffe gemäß DIN EN 204.

65

Tabelle 1

Zusammensetzungen, Topfzeiten und Klebfestigkeiten des erfindungsgemäßen Klebstoffs 1 und des Vergleichsklebstoffs 1 gemäß DIN EN 204

5

10

15

20

25

	erfindungsgemäßer Klebstoff 1	Vergleichsklebstoff 1 (gemäß EP-B-0 686 682)
Teile Dispersion	100	100
Teile GABNA	0,5	0,5
Teile GLYBNA	0,5	—
Teile Wasser	4	4
Topfzeit/Tage	> 3 Tage	1 Tag
D4/5 N/mm ²	4,2	4,0

Tabelle 1 zeigt, daß der erfindungsgemäße Klebstoff 1 gegenüber dem Vergleichsklebstoff 1, bei vergleichbarer Heißwasserbeständigkeit, eine deutlich verlängerte Topfzeit aufweist.

30

35

40

Beispiel 2

Herstellung eines erfindungsgemäßen Klebstoffs 2 und eines Vergleichsklebstoffs 2

45

100 Teile Mowilith® D ca. 50%ig (mit Polyvinylalkohol stabilisierte Polyvinylacetat-Homopolymer-Dispersion, Handelsware der Firma Clariant GmbH) wurden mit 2, 2 Teilen einer gesättigten Lösung von Aluminiumchlorid-Hexahydrat versetzt, worauf sich ein pH-Wert von 3 einstellte. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Klebstoffs 2 wurden anschließend wässrige Lösungen von handelsüblichem Glutardialdehydbisnatriumhydrogensulfit (GABNA) und handelsüblichem Glyoxalbisnatriumhydrogensulfitmonohydrat (GLYBNA) zugesetzt. Zur Herstellung des Vergleichsklebstoffs 2 wurde lediglich eine wässrige Lösung von handelsüblichem Glutardialdehydbisnatriumhydrogensulfit (GABNA) zugesetzt. Beide Klebstoffe besaßen eine Ausgangsviskosität von 7 Pa · s (Brookfield 6/20, 23°C). Die Zusammensetzungen des erfindungsgemäßen Klebstoffs 2 und des Vergleichsklebstoffs 2 sind in Tabelle 2 angegeben. Vom erfindungsgemäßen Klebstoff 2 und vom Vergleichsklebstoff 2 wurde gemäß DIN EN 204 die Klebfestigkeit bestimmt, das Verfärbungsverhalten auf Eichenholz ermittelt und die Viskosität der Klebstoffe als Funktion der Zeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 2

Zusammensetzungen, Topfzeiten, Klebfestigkeiten gemäß DIN EN 204 und Verfärbungsverhalten auf Eichenholz des erfindungsgemäßen Klebstoffs 2 und des Vergleichsklebstoffs 2

50

55

60

65

	erfindungsgemäßer Klebstoff 2	Vergleichsklebstoff 2 (gemäß EP-B-0 686 682)
Teile Dispersion	102,2	102,2
GABNA	0,67	0,67
GLYBNA	0,5	—
Wasser	6,25	6,25
D4/5 N/mm ²	4,2	4,3
Verfärbung auf Eichenholz	nahezu farblos	hellbraun verfärbt

Tabelle 3

Viskositätsentwicklung (Meßsystem Brookfield 6/20) des erfindungsgemäßen Klebstoffs 2 und des Vergleichsklebstoffs 2 als Funktion der Zeit bei 23°C

Zeit (Tage)	Viskosität des erfindungsgemäßen Klebstoff 2 (Pa·s)	Viskosität des Vergleichsklebstoff 2 (gemäß EP-B-0 686 682) (Pa·s)
0	7.1	7.1
1	7.4	9.7
2	9.1	14.7
3	10.8	20.0
5	12.6	28.6
7	22.0	42.0

Beispiel 2 zeigt, daß der erfindungsgemäße Klebstoff 2 gegenüber dem Vergleichsklebstoff 2, bei vergleichbar hoher Heißwasserbeständigkeit, einen langsameren Viskositätsanstieg und ein günstigeres Verfärbungsverhalten auf Eichenholz aufweist.

Anhang 1

Verwendete Prüfmethoden

1. Bestimmung der Topfzeit

Wenn keine numerischen Viskositätsangaben gemacht werden, wird hierunter der Zeitraum verstanden, in dem die Klebstoffdispersionen in der konfektionierten Endform (mit Metallsalz und Vernetzungsmittel) mit einer täglich zu kontrollierenden Viskosität von 40 Pa · s nach Brookfield RVT 6/20 noch sicher fließfähig waren.

2. Ermittlung der Klebfestigkeiten

Die Ermittlung der Klebfestigkeiten (Reißfestigkeiten) erfolgte an Buchenholzprüflingen nach Kochwasserbehandlung gemäß der Prüfnorm DIN EN 204/D4. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte nach der Vorgehensweise der DIN EN 205. Die Verleimung und Prüfung wurde unter Berücksichtigung folgender Kennwerte durchgeführt:

Reifezeit nach Härterzusatz	2 Stunden
Leimauftrag	150 ± 20 g/m ² beidseitiger Auftrag
Offene Wartezeit	3 Minuten
Geschlossene Wartezeit	2 Stunden
Preßzeit	2 Stunden
Preßdruck	0,7 ± 0,1 N/mm ²
Anzahl Prüfkörper pro Prüffolge	20
Prüfung nach Lagerungsfolge gemäß DIN EN 204 D4/5	7 Tage Normklima (23 ± 2°C und 50 ± 5 % relative Luftfeuchte) 6 Stunden in kochendem Wasser 2 Stunden in kaltem Wasser
Prüftemperatur	23 ± 2 °C
Vorschubgeschwindigkeit	50 mm/min

DE 199 49 332 A 1

Die Einordnung in die Beanspruchungsgruppe D4/5 erfolgte bei einer Klebfestigkeit (Reißfestigkeit) von 4 N/mm².

3. Bestimmung des Verfärbungsverhaltens auf Eichenholz

5 Die Klebstoffdispersionen wurden mit einem Kastenrakel mit 800 µm Naßauftrag auf Eichenholz aufgetragen und anschließend in dieser Form in einen beheizten Trockenschrank bei 90°C gelegt. Nach 45 Minuten wurden die getrockneten Filme herausgenommen und die Verfärbung wurde visuell beurteilt.

Patentansprüche

10 1. Wässrige Dispersionsklebstoffe, enthaltend mindestens
a) einen homo- und/oder copolymeren Polyvinylester
b) ein polymeres Schutzkolloid
c) eine mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbare wasserlösliche Verbindung
15 d) zwei, zumindest teilweise maskierte, in sauren Medien wieder Aldehydgruppen freisetzende Polyaldehyde, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein maskierter Polyaldehyd ein Glyoxalderivat darstellt und mindestens ein anderer maskierter Polyaldehyd ein Derivat eines Polyaldehyds mit mindestens 3 C-Atomen darstellt.

20 2. Dispersionsklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und copolymeren Polyvinylester als Monomerbausteine Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylester von gesättigten verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 10 Kohlenstoffatomen im Säurerest, Vinylester von längerkettigen gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, Vinylester der Benzoesäure und/oder Vinylester substituierter Derivate der Benzoesäure enthalten.

25 3. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und copolymeren Polyvinylester als Monomerbaustein Vinylacetat enthalten.

4. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil an Vinylester(n) in den copolymeren Polyvinylestern mindestens 50 Gew.-% beträgt.

5. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die copolymeren Polyvinylester als Monomerbausteine
30 a) bis zu 50 Gew.-% an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe: Ethylen, α -Olefine mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Styrol, Vinyltoluol, Vinylxylol, halogenierte ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe und/oder
b) bis zu 25 Gew.-% an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe: α, β -ungesättigte Säuren, Ester von α, β -ungesättigten Säuren mit primären oder sekundären gesättigten einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ester von α, β -ungesättigten Säuren mit längerkettigen Fettalkoholen, α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren, Mono- und/oder Diester von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren mit gesättigten einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder
35 c) bis zu 10 Gew.-% an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder
d) bis zu 15 Gew.-% an einem oder mehreren Monomeren mit N-funktionellen Gruppen und/oder
e) bis zu 25 Gew.-% an einem oder mehreren Monomeren mit hydroxyfunktionellen Gruppen und/oder
40 f) bis zu 10 Gew.-% an einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der über Carbonylgruppen vernetzbaren Monomere und/oder selbstvernetzenden Monomere enthalten.

6. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den polymeren Schutzkolloiden um Polyvinylalkohole, copolymerre Polyvinylalkohole, die Carboxylmonomere, -Ethylen und/oder 1-Methylvinylalkoholeinheiten tragen, polymeranaloge Umsetzungsprodukte von Polyvinylalkoholen, veretherte Cellulosederivate, Polyvinylpyrrolidon, Polycarbonsäuren und/oder Copolymerre der Maleinsäure oder des Maleinsäureanhydrids mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen handelt.

45 7. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß darin 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil, an Schutzkolloiden enthalten sind.

8. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbaren Verbindungen um wasserlösliche Metallsalze, Salze mit Oxoanionen und/oder Säuren mit Oxoanionen handelt.

50 9. Dispersionsklebstoffe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den wasserlöslichen Metallsalzen um Salze von Al(III) und Zr(IV) handelt, und daß es sich bei den Oxoanionen um Borate und Phosphate handelt.

55 10. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Glyoxalderivaten um Addukte von Glyoxal mit S-, O-, und/oder N-Nucleophilen handelt.

11. Dispersionsklebstoffe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den S-Nucleophilen um Addukte mit Natriumhydrogensulfit und/oder Kaliumhydrogensulfit handelt, daß es sich bei den O-Nucleophilen um Addukte mit aliphatischen (C₁ bis C₂₀)-Monoalkoholen und/oder mehrwertigen Alkoholen handelt, und daß es sich bei den N-Nucleophilen um aliphatische Monoamine, Amide, Harnstoff und/oder cyclische Harnstoffe handelt.

60 12. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß darin 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Festsubstanz, an Glyoxalderivaten enthalten sind.

13. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Polyaldehyden mit mindestens 3 C-Atomen um Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, 2-Hydroxyglutardialdehyd, β -Methylglutardialdehyd, Pimelindialdehyd, Suberindialdehyd, Maleinsäuredialdehyd, Fumarsäuredialdehyd, Korksäuredialdehyd, Sebacinsäuredialdehyd, Äpfelsäuredialdehyd, Phthaldialdehyd, Isophthaldialdehyd, Terephthaldialdehyd und/oder kernsubstituierte Derivate aromatischer Aldehyde handelt.

DE 199 49 332 A 1

14. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Derivaten der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen um Addukte der Polyaldehyde mit S-, O- und/oder N-Nucleophilen handelt. 5

15. Dispersionsklebstoffe nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Derivaten der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen um Bisulfitaddukte, offenkettige Acetale, cyclische Acetale, Enolether, Enolester, Acylate, gemischte Acylatether, Oxime, Oximester, Oximether, Imine (Schiffsche Basen), Enamine, Aminale, Hydrazone, Semicarbazone, Anile, Diurethane und/oder Enaminurethane handelt. 10

16. Dispersionsklebstoffe nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Bisulfitaddukten um die Glutardialdehydbisalkalihydrogensulfite handelt. 15

17. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß darin 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Festsubstanz, an Derivaten von Polyaldehyden mit mindestens 3 C-Atomen enthalten sind. 20

18. Dispersionsklebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionsklebstoffe einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 6 besitzen. 25

19. Verfahren zur Herstellung eines Dispersionsklebstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, bei dem eine Mischung in Form einer konfektionierten Polyvinylesterdispersion hergestellt wird, enthaltend als Bestandteile mindestens 25

- a) einen homo- und/oder copolymeren Polyvinylester
- b) ein polymeres Schutzkolloid
- c) eine mit den polymeren Schutzkolloiden komplexierbare Verbindung
- d) zwei, zumindest teilweise maskierte, in sauren Medien wieder Aldehydgruppen freisetzende Polyaldehyde, wobei mindestens ein maskierter Polyaldehyd ein Glyoxalderivat darstellt und mindestens ein anderer maskierter Polyaldehyd ein Derivat eines Polyaldehyds mit mindestens 3 C-Atomen darstellt, und anschließend, falls erforderlich, der pH-Wert durch Zugabe von Lewis- und/oder Brönsted-Säuren eingestellt wird. 30

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Mischung hergestellt wird, enthaltend die Bestandteile a), b) und c), und anschließend erst der Bestandteil d) zugegeben wird. 35

21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Mischung hergestellt wird, enthalten die Bestandteile a, b), c) und die Glyoxalderivate, und anschließend erst die Derivate der Polyaldehyde mit mindestens 3 C-Atomen zugegeben werden. 40

22. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Mischung hergestellt wird, enthaltend die Bestandteile a), b) und d), und anschließend erst die Aktivierung durch Zugabe des Bestandteils c) erfolgt. 45

23. Verwendung der Dispersionsklebstoffe, entsprechend mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, zum Verkleben von porösen und semiporösen Substraten. 50

24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Substraten um Holz, Papier, Pappe, Wellpappe, Schaumstoffe, Zement, Leder, Textilstoffe oder Preßschichtstoffe handelt. 55

25. Verwendung der Dispersionsklebstoffe, entsprechend mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, als Klebemittel bei der Herstellung von Fensterrahmen und bei der Furnierleimung. 60

26. Verwendung der Dispersionsklebstoffe, entsprechend mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, als Bindemittel. 65

27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bindemittel um ein Bindemittel für Textilien und Non-Woven handelt.

- Leerseite -